# Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации

(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)

Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные материалы и технологии»

Технологическая платформа «Материалы и технологии металлургии»

# V Всероссийская научно-техническая конференция «Роль фундаментальных исследований при реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»

Материалы конференции

28 июня 2019 г.

Электронное издание

Москва

2019

УДК 546.26, 543.57, 62-405.8

Влияние температуры микрофазового разделения и реакционной способности термореактивного компонента на физико-химические свойства углеродных матриц, получаемых пиролизом композиций на основе резольных смол

Хасков М.А. <sup>1</sup>; Синяков С.Д. <sup>1</sup>; Сорокин О.Ю. <sup>1</sup>; Шестаков А.М. <sup>1</sup>; Гуляев А.И. <sup>1</sup>; Сульянова Е.А. <sup>1</sup>; Валуева М.И. <sup>1</sup>; Давыдова Е.А. <sup>1</sup>; Пономаренко С.А. <sup>1</sup>; Зеленина И.В. <sup>1</sup>; Синяков С.Д. <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

### Аннотация:

Рассмотрено влияние температуры микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией, (МРИП) и реакционной способности термореактивной составляющей на физико-химические свойства пиролизатов, получаемых из порообразующих композиций на основе резольных смол. Показано, что температура МРИП и реакционная способность резольной смолы позволяет контролировать размеры пор, проницаемость реакционную способность процессам uК карбидообразования.

#### Ключевые слова:

пористая углеродная матрица; резольные смолы; этиленгликоль; микрофазовое разделение, индуцируемое полимеризацией; термический анализ; электронная микроскопия.

#### Введение

Матрицы на основе элементного углерода с развитой пористой структурой, пониженной плотностью и повышенными транспортными свойствами широко используются как прекурсоры керамоматричных композиционных материалов (ККМ), получаемых методом реактивной инфильтрации расплавом (РИР) [1]. Такие углеродные матрицы обычно пиролиза получают путем полимерных прекурсоров, например, фенолформальдегидных резольных смол, которые характеризуются одним из наиболее высоких выходов по углероду. Стоит, однако, отметить, что пиролиз фенолформальдегидной резольной смолы приводит к получению углеродного материала cотносительно невысокой пористостью И возможностью массопереноса через ee структуру (транспортными свойствами), что затрудняет его использование при дальнейшем получении ККМ методом РИР. В настоящее время известно несколько подходов получения пористых углеродных матриц, которые включают в себя направленную кристаллизацию, темплатный синтез, использование различных органических порообразователей и др. [1]. Одним из удобных методов получения пористой углеродной структуры является использование на этапе полимеризации термореактивного полимерного прекурсора явлений микрофазового разделения, позволяющих при относительно мягких условиях контролировать структуру образуемой полимерной матрицы – прекурсора. Одной из часто используемых систем для этих целей является резольная В смола/этиленгликоль/катализатор поликонденсации. процессе поликонденсации резольной смолы и процессов микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией (МРИП), этиленгликоль выделяется в определяемые условиями МРИП, отдельные домены, которые дальнейшем доотверждении и пиролизе удаляются, оставляя за собой поры.

Целью данной работы являлось изучение свойств, в том числе транспортных и реакционной способности при карбидообразовании, пиролизатов, полученных после процессов МРИП, проведенных при различных условиях, а также после частичной замены фенола крезолами на стадии синтеза резольных смол.

# Экспериментальная часть

Резольные смолы синтезировали на основе фенола, мета- и паракрезолов, и параформальдегида в щелочной среде (мольное соотношение гидроксильная группа в ароматических спиртах / карбонильная группа в формальдегиде / NaOH = 1 / 1.7 / 0.024). Образцы полученные на основе чистого фенола и частичного замещения фенола мета- и пара-крезолом обозначали как ФФС, мКФС и пКФС, соответственно. Для приготовления порообразующих композиций использовали 20 массовых частей резольной смолы, 20 массовых частей этиленгликоля (Э) и 2,1 массовые части паратолуолсульфохлорида (Т). Порообразующие композиции, полученные на основе смол ФФС, мКФС и пКФС обозначали как ФФЭТ, мКФЭТ и пКФЭТ, соответственно. Для синтеза углеродных матриц на начальном этапе проводили при выбранной температуре отверждение порообразующей композиции, сопровождаемое МРИП, затем доотверждение при 180°C в течение 6 ч с последующим пиролизом образцов в атмосфере аргона по температурному режиму, предложенному ранее [1], обеспечивающего равномерное изменение плотности образца.

Время гелеобразования определяли на гель-таймере GelNorm. Термогравиметрический анализ проводили на приборе STA 449 F3 Jupiter в  $Al_2O_3$ -тиглях в атмосфере азота при скорости нагревания 5 К/мин. Термомеханический анализ проводили на приборе TMA 402 F1 Hyperion при скорости нагревания 5 К/мин в атмосфере азота. Термопорометрию проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix в атмосфере аргона при скорости нагревания 1 К/мин. Исследование структуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе Zeiss

EVO MA. Рентгеновский дифракционный анализ проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600, излучение Cu Kα.

# Результаты и обсуждения

В процессе отверждения порообразующих композиций происходит поликонденсация резольной фенолформальдегидной смолы с выделением низкомолекулярных продуктов поликонденсации (воды и др.) и испарением образуемой смеси этиленгликоль – вода, что сопровождается появлением эффектов невоспроизводимых суперпозиций эндотермических на экзотермическом пике отверждения. Для предотвращения наблюдаемых артефактов исследования процессов отверждения методом дифференциальной сканирующей калориметрии использовались ТИГЛИ высокого давления. Результаты отверждения и определения времени гелеобразования, используемых порообразующих композиций, представлены в таблице 1.

Таблица 1 Результаты ДСК отверждения и время гелеобразования полученных связующих на основе резольных смол, этиленгликоля и пара-толуолсульфохлорида

Композиция	Т <sub>начало</sub> ¹, °С	Т <sub>ПИК</sub> <sup>2</sup> , °С	Токончание <sup>3</sup> , °С	t <sub>ГЕЛЬ</sub> <sup>4</sup> при 70°С, мин
ТЄФФ	76±1	109±1	169 ±1	20±2
мКФЭТ	74±1	109±1	149±1	11±2
ТЄФЯп	77±1	115±1	186±1	64±2

<sup>1 -</sup> Температура экстраполированного начала эффекта отверждения,

Как видно из таблицы 1 частичная замена фенола крезолами приводит к изменению кинетики отверждения (смещению температуры начала и окончания реакции, изменению времени гелеобразования), что может быть связано с положительным индуктивным эффектом метильного заместителя, который, в зависимости от местоположения, замедляет или ускоряет электрофильное присоединение в орто- или пара-положение фенольного

<sup>2 -</sup> Температура максимума пика,

<sup>3 -</sup> Температура экстраполированного окончания эффекта,

<sup>4 –</sup> Время гелеобразования.

кольца. К ускорению реакции отверждения также приводит повышение температуры. Так, значения времени гелеобразования порообразующей композиции ФФЭС равны 220±2, 66±2 и 20±2 при температурах 50°C, 60°C и 70°C, соответственно [1].

Как микрофазовое известно разделение, индуцируемое полимеризацией (МРИП), зависит от многих факторов, таких термодинамический, кинетический и вязкоэластичный, что позволяет различной морфологией, получать структуры  $\mathbf{c}$ варьируя природу компонентов, их концентрацию и условия полимеризации [1].

На рис.1 представлены микроструктуры отвержденных образцов, полученных на основе композиции  $\Phi\Phi$ ЭТ при различных температурах МРИП.

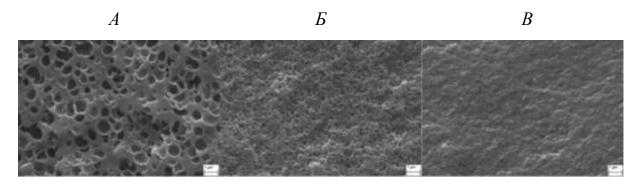


Рис.1 – Микроструктура отвержденных образцов, полученных на основе композиции  $\Phi\Phi$ ЭТ после проведения стадии МРИП при различных температурах:  $A-50^{\circ}\text{C};\ B-60^{\circ}\text{C};\ B-70^{\circ}\text{C}$  [1]

Как видно из рис.1 с увеличением температуры МРИП происходит уменьшение размеров видимых пор.

После последовательных стадий МРИП и доотверждения образцы пиролизовались в аргоне согласно температурной программе, рассчитанной на основании термокинетических вычислений. На рис. 2 представлены микроструктуры пиролизатов, полученных на основе композиции ФФЭТ при различных температурах МРИП.

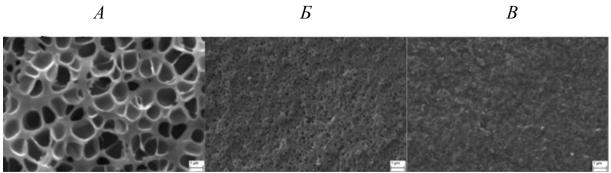


Рис. 2 – Микроструктура пиролизатов, полученных на основе композиции ФФЭТ после проведения стадии МРИП при различных температурах:

 $A - 50^{\circ}C$ ;  $B - 60^{\circ}C$ ;  $B - 70^{\circ}C$  [1]

Как видно из рис. 2 с увеличением температуры МРИП образуемые размеры макропор (поры с диаметром выше 50 нм) уменьшаются. Стоит отметить, что повышение температуры способствует увеличению скорости (поликонденсации) термореактивной полимеризации составляющей. Изменение скорости реакции, например, посредством увеличения реакционной способности резольной смолы должно приводить к похожим результатам. Действительно, как видно из рис. 3 при одинаковой температуре МРИП с увеличением реакционной способности резольной смолы размеры макропор, как и в случае увеличения температуры, уменьшаются.

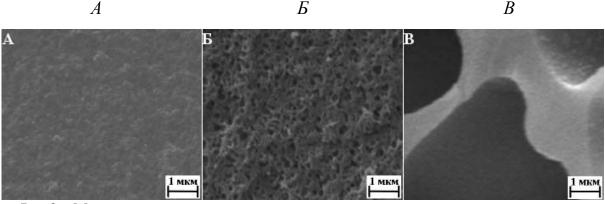


Рис.3 – Микроструктура пиролизатов, полученных на основе различных композиций после проведения стадии МРИП при температуре 60°C:

 $A - MK\Phi \ni T; B - \Phi\Phi \ni T; B - \pi K\Phi \ni T$ 

Стоит отметить, что наблюдаемые тенденции хорошо согласуются с математической моделью, разработанной в работе [2], в похожей системе: резольная смола/этиленгликоль/катализатор поликонденсации. При этом,

однако, следует подчеркнуть, что при измерении распределения мезопор по размерам полученных пиролизатов, наблюдается совершенно противоположная картина. Так на рис. 4 представлены данные распределения пор по размерам, полученные с помощью метода термопорометрии [1].

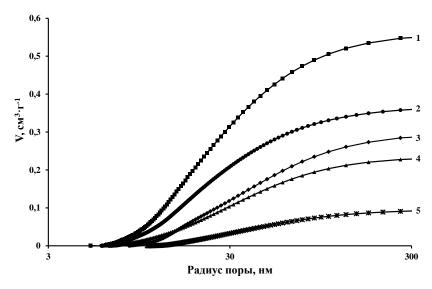


Рис.4 – Интегральные кривые распределения пор по размерам пиролизованных образцов, полученных на основе:  $1 - \text{мК}\Phi \text{ЭТ}(\text{T}_{\text{МРИП}} = 60^{\circ}\text{C}), 2 - \Phi\Phi \text{ЭТ}(\text{T}_{\text{МРИП}} = 70^{\circ}\text{C}), 3 - \text{пК}\Phi \text{ЭТ}(\text{T}_{\text{МРИП}} = 60^{\circ}\text{C}), 4 - \Phi\Phi \text{ЭТ}(\text{T}_{\text{МРИП}} = 60^{\circ}\text{C}), 5 - \Phi\Phi \text{ЭТ}(\text{T}_{\text{МРИП}} = 50^{\circ}\text{C})$ 

Наблюдаемые закономерности, т.е. увеличение суммарного объема мезопор (от 2 нм до 50 нм) и микропор (от 50 нм до 300 нм) с увеличением температуры МРИП, могут быть связаны с поликонденсацией этиленгликоля [1]. Олигоэтиленгликоль может образовывать области, которые при пиролизе приводят к образованию дополнительных пор. Также повышенная скорость отверждения термореактивной составляющей может обуславливать увеличение интенсивности микрофазового разделения [1], т.е. более полное и равномерное по объему матрицы разделение фаз отвержденного резола и этиленгликоля. Образуемые микровключения, обогащенные этиленгликолем, причиной дополнительного также могут быть вклада В суммарную пористость пиролизатов.

На основании полученных кривых распределения пор по размерам, были рассчитаны значения пористости, образуемой порами с радиусом от 5

до 350 нм, а также проницаемость в приближении капиллярной модели с переменным диаметром [3] и геометрическим фактором равным 1/32. Полученные значения представлены в таблице 2.

Таблица 2 Рассчитанные транспортные свойства пиролизованных образцов

Композиция	$T_{MPИ\Pi}^{1}$ , °C	Пористость $^2$ , %	Проницаемость $^3$ , нм $^2$
ТЕФФ	50	10±1	5±1
ТЕФФ	60	19±4	5±1
ТЄФФ	70	36±4	7±1
мКФЭТ	60	56±6	11±1
ТЕФФ	60	19±4	5±1
πΚΦЭΤ	60	29±5	9±1

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Температура стадии микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией,

Как видно из таблицы 2 рассчитанная пористость, обусловленная порами с радиусом от 5 до 350 нм, возрастает с увеличением температуры МРИП. Частичная замена фенола крезолами приводит также незначительному увеличению рассчитанной пористости. Тем не менее, проницаемость пористой структурой с размерами пор от 5 до 350 нм несущественно зависит от температуры МРИП и составляет 5-7 нм<sup>2</sup>. Частичная замена фенола крезолами также позволяет незначительно увеличить проницаемость углеродной структуры. Увеличение пористости и проницаемости в данном случае может быть связано с повышенной дефектностью отвержденных матриц из фенол-крезольной композиции. Например, выход по углероду после пиролиза отвержденной смолы на основе фенолформальдегидной смолы составляет 52±2 мас.%, тогда как для смолы на основе фенола и мета-крезола он равен 45±2 мас.%. Более того, повышенная дефектность углеродной матрицы, вследствие частичной замены фенола крезолами, возможно, обуславливает ее повышенную реакционную способность в химической реакции с карбидообразующим эвтектическим составом ZrSi<sub>9</sub>. Так, на рис.5 представлены ДСК-кривые процесса

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Пористость рассчитана для пор радиусами от 5 до 350 нм,

 $<sup>^{3}</sup>$ Проницаемость рассчитана для пор радиусами от 5 до 350 нм и геометрическим фактором равным 1/32

карбидообразования ZrSi<sub>9</sub> и пиролизатов, полученных на основе фенолформальдегидной смолы (кривая 2) и крезол/фенолформальдегидной смолы (кривая 3).

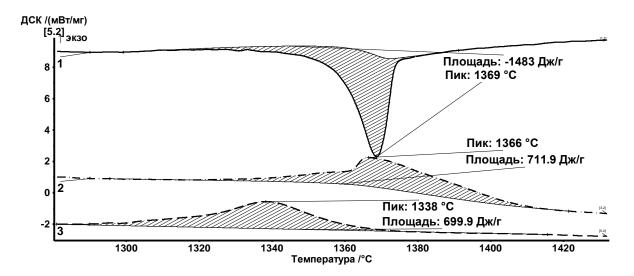


Рис. 5 – Кривые ДСК: кривая 1 – плавление эвтектического состава ZrSi<sub>9</sub>; экзотермический эффект реакции карбидообразования ZrSi<sub>9</sub> и пиролизата, полученного на основе композиции ФФЭТ (кривая 2) и мКФЭТ (кривая 3)

Как видно из Рис. 5 в случае частичной замены фенола крезолами экзотермический эффект реакции карбидообразования начинается при более низких температурах, что может указывать на повышенную реакционную способность пиролизатов на их основе.

Полученные образцы были исследованы cиспользованием рентгеновской дифракции. Согласно полученным данным полученные пиролизаты являются аморфным материалом с относительно невысокими и уширенными рентгеновскими отражениями кристаллических фаз, среди которых фиксируются 002 и 101 отражения графитовой фазы. На основании положения рефлекса графита  $d_{002}$  [4] и его ширины на полувысоте были рассчитаны межплоскостные расстояния и размеры областей когерентного рассеяния графита вдоль кристаллографической оси С. Для расчетов использовали формулы Вульфа-Брегга и Дебая-Шеррера [5]. На основании положения рефлекса графита  $d_{101}$  [4] и его ширины на полувысоте были рассчитаны межплоскостные расстояния и размеры областей когерентного

рассеяния графита вдоль кристаллографической оси С. Для расчетов использовали формулы Вульфа-Брегга и Дебая-Шеррера [5]. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 Свойства пиролизованных образцов на основе резольных смол и порообразующих композиций

Композиция	$T_{MPИ\Pi}^{1}$ , °C	$OKP_C^2$ , HM	$OKP_A^3$ , HM	d <sub>L-L</sub> <sup>4</sup> , нм
ТЄФФ	50	35±4	31±3	$0,340\pm0,01$
ТЄФФ	70	33±3	24±3	0,340±0,01
мКФЭТ	60	39±3	30±3	0.340±0.001

- 1 Температура микрофазового разделения, индуцированного полимеризацией;
- 2 Размеры областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения вдоль кристаллографической оси С графита, рассчитанные из 002 рефлекса графитовой фазы по уравнению Дебая-Шеррера [5];
- 3 Размеры областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения вдоль кристаллографической оси А графита, рассчитанные из 101 рефлекса графитовой фазы по уравнению Дебая-Шеррера [5];
- 4 Межплоскостное расстояние фазы графита, рассчитанные из уравнения Вульфа-Брегга [5];

Таким образом, согласно данным рентгенографических исследований полученные пиролизаты представляют собой рентгеноаморфный материал с включениями кристаллического графита размерами ~30±10 нм вдоль кристаллографических осей A и C.

#### Выводы

В работе изучено влияние температуры микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией (МРИП), и реакционной способности термореактивной составляющей композиции (резольной смолы) на параметры массопереноса в системе (распределение пор по размерам и проницаемость) и реакционную способность по отношению к процессам карбидообразования эвтектическим расплавом состава ZrSi<sub>9</sub>. Показано, что понижение температуры МРИП и реакционной способности резольного компонента приводит к увеличению видимого размера пор, но уменьшению суммарного объема пор размером от 5 до 300 нм. Показано, что частичная замена фенола крезолами приводит к понижению температуры начала

реакции карбидообразования полученных пиролизатов с эвтектическим расплавом ZrSi<sub>9</sub>. Показано, что пиролизаты представляют собой рентгеноаморфный материал с включениями кристаллического графита размерами в несколько десятков нанометров.

## Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках выполнения проекта № 17-03-01163.

# Литература

- 1. Khaskov M.A., Gulyaev A.I., Sinyakov S.D., Ponomarenko S.A. The using of thermal analysis methods for study of pore formation in the system resol phenolformaldehyde resin Ethylene glycol p-toluenesulfonyl chloride // Materials Chemistry and Physics. 2019. V.233. P.236–241.
- 2. Zhang G., Liu G., Shi Z., Qiao G. Dynamics of spinodal decomposition coupled with chemical reaction in thermosetting phenolformaldehyde resin-based solutions and its application in monolithic porous materials, RSC Advances. 2014. V.4. P.7068–7078.
- 3. Garcia-Bengochea I., C. W. Lovell, L. E. Wood, A. G. Altschaeffl The relation between permeability and pore size distribution of compacted clayey silts //Interim Report, Purdue University, West Lafayette, Indiana, April 4, 1978, 179 p.
- 4. Howe J.Y., Rawn C.J., Jones L.E., Ow H. Improved Crystallographic Data for Graphite //Powder Diffraction. 2003. V.18. №2. P.150–154
- 5. Хасков М.А. Реакции внедрения и карбидообразования в системах графит литий и фуллерит ( $C_{60}$ ;  $C_{70}$ ) литий: автореф. дис. канд.хим.наук. М.: МГУ, 2008. 23 с.